(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7694571号
(P7694571)

(45)発行日　令和7年6月18日(2025.6.18)

(24)登録日　令和7年6月10日(2025.6.10)

(51)国際特許分類		FI		
Ｂ４１Ｍ　1/06 (2006.01)		Ｂ４１Ｍ	1/06	
Ｃ０９Ｄ　11/101 (2014.01)		Ｃ０９Ｄ	11/101	
Ｂ４１Ｍ　1/04 (2006.01)		Ｂ４１Ｍ	1/04	
Ｂ４１Ｍ　1/30 (2006.01)		Ｂ４１Ｍ	1/30	Ｚ
		Ｂ４１Ｍ	1/30	Ｄ

請求項の数　15　（全20頁）

(21)出願番号　特願2022-547214(P2022-547214)
(86)(22)出願日　令和4年8月1日(2022.8.1)
(86)国際出願番号　PCT/JP2022/029444
(87)国際公開番号　WO2023/013571
(87)国際公開日　令和5年2月9日(2023.2.9)
審査請求日　令和7年4月4日(2025.4.4)
(31)優先権主張番号　特願2021-129708(P2021-129708)
(32)優先日　令和3年8月6日(2021.8.6)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
早期審査対象出願

(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　小清水 昇
滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内
(72)発明者　辻 祐一
滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内
(72)発明者　井上 武治郎
滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内
審査官　後藤 孝平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　印刷物の製造方法、印刷用インキセットおよび印刷物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（１）少なくとも１種の平版印刷用墨または有彩色インキと、平版印刷用白インキ（ａ）とを基材上に印刷する工程、および、
（２）前記平版印刷用白インキ（ａ）とは異なる印刷用白インキ（ｂ）をさらに印刷する工程、
をこの順に有し、
前記平版印刷用白インキ（ａ）の粘度（Ｃ）と前記印刷用白インキ（ｂ）の粘度（Ｄ）の差（Ｃ）－（Ｄ）が５Ｐａ・ｓ以上３０Ｐａ・ｓ以下である、
印刷物の製造方法。
【請求項２】
前記印刷用白インキ（ｂ）がフレキソ印刷用白インキである、請求項１に記載の印刷物の製造方法。
【請求項３】
前記平版印刷用白インキ（ａ）と前記印刷用白インキ（ｂ）の表面張力の差が５ｍＮ／ｍ以上２０ｍＮ／ｍ以下である、請求項１または２に記載の印刷物の製造方法。
【請求項４】
前記平版印刷用白インキ（ａ）のタック値（Ａ）と前記印刷用白インキ（ｂ）のタック値（Ｂ）の差（Ａ）－（Ｂ）が２．０以上５．０以下である、請求項１または２に記載の印刷物の製造方法。

【請求項５】
前記平版印刷用白インキ（ａ）の硬化膜の膜厚よりも前記印刷用白インキ（ｂ）の硬化膜の膜厚が大きくなるように印刷する、請求項１または２に記載の印刷物の製造方法。
【請求項６】
前記平版印刷用白インキ（ａ）の硬化膜の膜厚が０．５μｍ以上２．０μｍ以下、前記印刷用白インキ（ｂ）の硬化膜の膜厚が２．０μｍ以上４．０μｍ以下となるように印刷する、請求項５に記載の印刷物の製造方法。
【請求項７】
前記（２）の工程においてウェットオンウェット印刷方式で印刷される、請求項１または２に記載の印刷物の製造方法。
【請求項８】
前記（２）の工程の後に、（３）電子線を照射する工程をさらに含む、請求項１または２に記載の印刷物の製造方法。
【請求項９】
少なくとも１種の平版印刷用墨または有彩色インキ、平版印刷用白インキ（ａ）および前記平版印刷用白インキ（ａ）とは異なる印刷用白インキ（ｂ）を含み、前記平版印刷用白インキ（ａ）の粘度（Ｃ）と前記印刷用白インキ（ｂ）の粘度（Ｄ）の差（Ｃ）－（Ｄ）が５Ｐａ・ｓ以上３０Ｐａ・ｓ以下である、印刷用インキセット。
【請求項１０】
前記印刷用白インキ（ｂ）がフレキソ印刷用白インキである、請求項９に記載の印刷用インキセット。
【請求項１１】
前記平版印刷用白インキ（ａ）と前記印刷用白インキ（ｂ）の表面張力の差が５ｍＮ／ｍ以上２０ｍＮ／ｍ以内である、請求項９または１０に記載の印刷用インキセット。
【請求項１２】
前記平版印刷用白インキ（ａ）のタック値（Ａ）と前記印刷用白インキ（ｂ）のタック値（Ｂ）の差（Ａ）－（Ｂ）が２．０以上５．０以下である、請求項９または１０に記載の印刷用インキセット。
【請求項１３】
請求項９または１０に記載の印刷用インキセットを用いた印刷物であって、前記平版印刷用白インキ（ａ）の硬化膜の上に前記印刷用白インキ（ｂ）の硬化膜を有する印刷物。
【請求項１４】
前記印刷用白インキ（ｂ）の硬化膜の膜厚が前記平版印刷用白インキ（ａ）の硬化膜の膜厚よりも大きい、請求項１３に記載の印刷物。
【請求項１５】
前記平版印刷用白インキ（ａ）の硬化膜の膜厚が０．５μｍ以上２．０μｍ以下、前記印刷用白インキ（ｂ）の硬化膜の膜厚が２．０μｍ以上４．０μｍ以下である、請求項１４に記載の印刷物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、印刷物の製造方法、印刷用インキセットおよびそれを用いた印刷物に関する。
【背景技術】
【０００２】
平版印刷は、高速、大量、安価に印刷物を供給するシステムとして広く普及している印刷方式である。近年、環境問題への対応から、インキに含まれる揮発成分の低減が求められている。このため、揮発成分を含まず、活性エネルギー線の照射により瞬間硬化する、活性エネルギー線硬化型インキの利用が進められている。活性エネルギー線硬化型インキは、環境面での利点に加えて、乾燥工程を短縮することができるため、平版印刷の生産性を向上させることができる。

【０００３】
　また、近年、特にフィルム印刷物について、パッケージの多様化のため、小ロット対応が求められており、小ロットでは割高なグラビア印刷から、平版印刷やフレキソ印刷への転換が進められている。平版印刷は、フレキソ印刷に比べて、粘度の高いインキを用いることができ、フィルムとの密着力が高い。
【０００４】
　フィルム印刷物が好ましく用いられる包装用途においては、内容物の保護やヒートシール性付与などの観点から、印刷物に対して、別のプラスチックフィルムや金属箔、熱溶融フィルム（シーラント）などを貼り合わせることが一般的に行われる。また、内容物によっては、さらに熱水による殺菌処理などが行われる。これらの工程においては、インキの剥離が生じやすいことから、基材とインキとの間のさらに高い密着性が求められている。
【０００５】
　フィルム印刷などの透明な基材への印刷の場合、文字や絵柄などをより鮮明に見せるために、白インキを印刷することにより、隠蔽性を高めることが一般的である。インキの隠蔽性を高める技術として、凸版印刷または平版印刷用の電子線で硬化される印刷インキであって、その中の着色成分の含有量が２０～７０質量％の範囲であることを特徴とする印刷インキが提案されている（例えば、特許文献１参照）。また、白色度及び隠蔽性に優れた印刷物を得ることができる印刷方法として、特定のアンカーコート剤を用いてフレキソ印刷する方法が提案されている（例えば、特許文献２参照）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【文献】特開２００４－１２３８０２号公報
【文献】特開２０１５－１３４９１４号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
　しかしながら、特許文献１～２に記載される印刷インキは、隠蔽性に優れるものの、近年包装用途などにおいて求められる基材との高い密着性に対しては、なお不十分である課題があった。
【０００８】
　そこで、本発明は、基材との密着性および隠蔽性に優れる印刷物を得ることができる印刷物の製造方法および印刷用インキセットを提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
　本発明は、
（１）少なくとも１種の平版印刷用墨または有彩色インキと、平版印刷用白インキ（ａ）とを基材上に印刷する工程、および、
（２）前記平版印刷用白インキ（ａ）とは異なる印刷用白インキ（ｂ）をさらに印刷する工程、
をこの順に有する印刷物の製造方法である。
【００１０】
　また本発明は、少なくとも１種の平版印刷用墨または有彩色インキ、平版印刷用白インキ（ａ）および前記平版印刷用白インキ（ａ）とは異なる印刷用白インキ（ｂ）を含む印刷用インキセットである。
【００１１】
　また本発明は、本発明の印刷用インキセットを用いた印刷物であって、前記平版印刷用白インキ（ａ）の硬化膜の上に前記印刷用白インキ（ｂ）の硬化膜を有する印刷物である。
【発明の効果】
【００１２】

本発明の印刷物の製造方法および印刷用インキセットによれば、基材との密着性および隠蔽性に優れる印刷物を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

まず、本発明の第一の態様として、印刷物の製造方法について説明する。本発明の印刷物の製造方法は、

（１）少なくとも１種の平版印刷用墨または有彩色インキと、平版印刷用白インキ（ａ）とを基材上に印刷する工程（以下、「工程（１）」と記載する場合がある）、および、

（２）前記平版印刷用白インキ（ａ）とは異なる印刷用白インキ（ｂ）をさらに印刷する工程（以下、「工程（２）」と記載する場合がある）、

をこの順に有する。

【００１４】

一般的に、印刷物の色合いは、墨インキおよび有彩色インキを用いて表現される。有彩色インキとしては、例えば、藍インキ、紅インキ、黄インキなどが挙げられる。これらを２種以上用いてもよい。

【００１５】

前述のとおり、文字や絵柄などをより鮮明に見せるために、白インキを印刷することが一般的であり、基材上に、墨インキおよび／または有彩色インキにより絵柄を印刷した後、全面に白インキを印刷することが好ましい。このとき、白インキは、墨インキおよび有彩色インキが印刷されている部分においてはこれらのインキ上に、墨インキおよび有彩色インキが印刷されていない部分においては基材上に、膜形成される。このため、白インキには、隠蔽性とともに、基材との密着性が求められる。そこで、本発明においては、白インキとして異なる２種を用い、工程（１）において基材との密着性に優れる平版印刷用白インキ（ａ）を用い、工程（２）において前記平版印刷用白インキ（ａ）とは異なる印刷用白インキ（ｂ）を用いて隠蔽性を向上させることを特徴とする。

【００１６】

印刷用白インキ（ｂ）が平版印刷用白インキ（ａ）上に印刷される場合、印刷用白インキ（ｂ）は基材との密着性には影響しないことから、隠蔽性に優れるインキを選択することが好ましい。

【００１７】

ここで、本発明における印刷用白インキ（ｂ）は、平版印刷用白インキ（ａ）と組成が異なるものであればよく、例えば、平版印刷用白インキ（ａ）とは組成の異なる平版印刷用白インキや、フレキソ印刷用白インキ、グラビア印刷用白インキ、インクジェット印刷用白インキなどを用いることができる。本発明においては、平版印刷用墨または有彩色インキ、平版印刷用白インキ（ａ）および印刷用白インキとして、後述する本発明のインキセットを用いることが好ましい。

【００１８】

工程（１）において、基材上に、少なくとも１種の平版印刷用墨または有彩色インキと、平版印刷用白インキ（ａ）とを印刷する。

【００１９】

基材としては、例えば、アート紙、コート紙、キャスト紙、合成紙、新聞用紙、プラスチックフィルム、プラスチックフィルムラミネート紙、金属板、金属蒸着紙、金属蒸着プラスチックフィルムなどが挙げられる。これらを２種以上用いてもよい。

【００２０】

プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどからなるフィルムなどが挙げられる。

【００２１】

プラスチックフィルムラミネート紙としては、例えば、紙上に、前述のプラスチックフィルムが積層されたものなどが挙げられる。

【００２２】
金属板としては、例えば、亜鉛、銅などからなる板などが挙げられる。
【００２３】
金属蒸着紙や金属蒸着プラスチックフィルムとしては、例えば、紙やプラスチックフィルム上に、前記金属やその酸化物が蒸着されたものなどが挙げられる。
【００２４】
これらの中でも、プラスチックフィルム、プラスチックフィルムラミネート紙、金属板、金属蒸着紙、金属蒸着プラスチックフィルムは、インキを吸収しないことから、インキの吸収によりインキを固着しないため、インキとの密着性が低下しやすい傾向にあることから、インキと基材との密着性に優れる本発明に好適に用いることができる。
【００２５】
基材には、易接着処理が施されていてもよい。易接着処理により、基材へのインキの転移性および基材とインキの密着性をより向上させることができる。易接着処理としては、例えば、プライマ塗布、コロナ放電処理やプラズマ処理などの表面処理などが挙げられる。
【００２６】
平版印刷用白インキ（ａ）としては、後述する本発明のインキセットにおける平版印刷用白インキ（ａ）を用いることが好ましい。
【００２７】
工程（１）における印刷方式としては、平版印刷が好ましい。平版印刷としては、水あり平版印刷、水なし平版印刷のいずれを用いてもよい。
【００２８】
次に、工程（２）において、印刷用白インキ（ｂ）を印刷する。
【００２９】
印刷用白インキ（ｂ）としては、平版印刷用白インキ、フレキソ印刷用白インキが好ましく、フレキソ印刷用白インキがより好ましい。フレキソ印刷用白インキは、粘度が低くてもフレキソ印刷可能であり、隠蔽性をより向上させることができる。
【００３０】
工程（２）における印刷方式としては、隠蔽性により優れたフレキソ印刷用白インキを用いることができることから、フレキソ印刷が好ましい。
【００３１】
また、工程（２）における印刷方式としては、ウェットオンウェット印刷方式、ドライオンウェット印刷方式などが挙げられる。これらの中でも、生産性の観点から、ウェットオンウェット印刷方式が好ましく用いられる。
【００３２】
ウェットオンウェット印刷方式を採用する場合、印刷用白インキ（ｂ）の成分の平版印刷用白インキ（ａ）への移行を抑制し、基材との密着性をより向上させる観点から、平版印刷用白インキ（ａ）および印刷用白インキ（ｂ）として、表面張力、タック値、粘度などが後述する好ましい範囲にあるものを用いることが好ましい。
【００３３】
工程（２）において、平版印刷用白インキ（ａ）の硬化膜の膜厚よりも、印刷用白インキ（ｂ）の硬化膜の膜厚が大きくなるように印刷することが好ましい。基材との密着性を向上させる平版印刷用白インキ（ａ）に対して、印刷用白インキ（ｂ）は隠蔽性を担うことから、印刷用白インキ（ｂ）の硬化膜の膜厚を大きくすることにより、隠蔽性をより向上させることができる。平版印刷用白インキ（ｂ）の硬化膜の膜厚と印刷用白インキ（ａ）の硬化膜の膜厚との差としては、０．１ｍｍ以上が好ましく、より好ましくは０．５ｍｍ以上、さらに好ましくは１．０ｍｍ以上である。
【００３４】
平版印刷用白インキ（ａ）の硬化膜の膜厚は、基材との密着力をより向上させる観点から、０．５ｍｍ以上２．０ｍｍ以下が好ましく、０．８ｍｍ以上２．０ｍｍ以下がより好ましく、１．１ｍｍ以上２．０ｍｍ以下がさらに好ましい。

【００３５】
印刷用白インキ（ｂ）の硬化膜の膜厚は、隠蔽性をより向上させる観点から、２．０ｍｍ以上が好ましく、２．５ｍｍ以上がより好ましく、３．０ｍｍ以上がさらに好ましい。また印刷用白インキ（ｂ）の硬化膜の膜厚は、印刷用白インキ（ｂ）の成分の平版印刷用白インキ（ａ）への移行を抑制し、基材との密着性をより向上させる観点から、４．０ｍｍ以下が好ましく、３．１ｍｍ以下がより好ましい。
【００３６】
ここで、本発明における平版印刷用白インキ（ａ）の硬化膜と印刷用白インキ（ｂ）の硬化膜の膜厚は、印刷物断面の走査電子顕微鏡観察により、各層の印刷物垂直方向の厚みを５箇所ずつ測定し、その平均値により算出することができる。
【００３７】
本発明において、平版印刷用墨または有彩色インキ、平版印刷用白インキ（ａ）および印刷用白インキの少なくとも１つが活性エネルギー線により硬化する性質を有する場合には、工程（２）の後に、印刷されたインキに対して活性エネルギー線を照射する工程をさらに有することが好ましい。活性エネルギー線を照射することにより、印刷されたインキを瞬時に硬化させることができ、生産性を向上させることができる。活性エネルギー線としては、例えば、紫外線や電子線などが挙げられる。密着性をより向上させる観点から、電子線が好ましい。すなわち、本発明においては、工程（２）の後に、（３）電子線を照射する工程（以下、「工程（３）」と記載する場合がある）をさらに含むことが好ましい。工程（３）においては、１０ｋＧｙ以上６０ｋＧｙ以下のエネルギー線を有する電子線装置が好ましく用いられる。
【００３８】
工程（３）を設ける場合、印刷用白インキ（ｂ）の成分の平版印刷用白インキ（ａ）へ移行を抑制する観点から、工程（２）において印刷用白インキ（ｂ）を印刷してから工程（３）により電子線を照射するまでの時間は、６．０秒以下が好ましく、３．０秒以下がより好ましく、２．０秒以下がさらに好ましい。
【００３９】
本発明の印刷物の製造方法において、平版印刷用白インキ（ａ）と印刷用白インキ（ｂ）の表面張力の差は、５ｍＮ／ｍ以上２０ｍＮ／ｍ以下が好ましい。表面張力の差を５ｍＮ／ｍ以上とすることにより、印刷物上における、印刷用白インキ（ｂ）の成分の平版印刷用白インキ（ａ）を経由した基材との界面への移行を抑制し、基材との密着性をより向上させることができる。表面張力の差は８ｍＮ／ｍ以上がより好ましく、１１ｍＮ／ｍ以上がさらに好ましい。一方、表面張力の差を２０ｍＮ／ｍ以下とすることにより、印刷用白インキ（ｂ）の平版印刷用白インキ（ａ）上への転移性を高め、印刷用白インキ（ｂ）の膜厚を大きくし、隠蔽性をより向上させることができる。表面張力の差は１７ｍＮ／ｍ以下がより好ましく、１４ｍＮ／ｍ以下がさらに好ましい。なお、平版印刷用白インキ（ａ）と印刷用白インキ（ｂ）の表面張力は、どちらが高くてもよい。
【００４０】
平版印刷用白インキ（ａ）の表面張力は、４５ｍＮ／ｍ以上７０ｍＮ／ｍ以下が好ましい。表面張力を４５ｍＮ／ｍ以上とすることにより、インキがブランケットから剥がれやすくなり、基材に転写したインキ表面が平滑になることから、隠蔽性をより向上させることができる。平版印刷用白インキ（ａ）の表面張力は、５０ｍＮ／ｍ以上がより好ましく、５５ｍＮ／ｍ以上がさらに好ましい。一方、表面張力を７０ｍＮ／ｍ以下とすることにより、基材上への転移性を向上させることができる。平版印刷用白インキ（ａ）の表面張力は、６５ｍＮ／ｍ以下がより好ましく、６０ｍＮ／ｍ以下がさらに好ましい。
【００４１】
印刷用白インキ（ｂ）の表面張力は、好ましくは平版印刷用白インキ（ａ）との差が前述の範囲となる範囲で適宜選択することができる。
【００４２】
ここで、本発明における平版印刷用白インキ（ａ）と印刷用白インキ（ｂ）の表面張力

は、自動接触角計の液滴法により測定した接触角から算出することができる。より具体的には、まず、厚さ１ｍｍ×縦５０ｍｍ×横５０ｍｍのガラス基材（面取り、洗浄品）上に、インキを平滑に塗布した後、インキ表面をより平滑にするために、３０分間暗所で静置する。静置した後のインキ上に、シリンジを用いて、表面張力の値が既知である純水およびエチレングリコールの液滴を着滴させる。着滴後、３０秒経過した時の接触角を、自動接触角計（Ｄｒｏｐ　Ｍａｓｔｅｒ　ＤＭ－５０１、協和界面科学（株）製）を用いて、気温２５℃、湿度５０％の条件で測定する。

【００４３】

次に、接触角から表面張力を算出する方法について説明する。一般的に、表面張力γは、下記数式（１）に示すように、非極性の分散力成分γ^{d}と極性の水素結合性の分散力成分γ^{h}に分解される。

$$\gamma = \gamma^{d} + \gamma^{h} \qquad (1)$$

物質Ａ上に溶液Ｂを着滴させた場合、物質Ａと溶液Ｂには、下記数式（２）に示すＹｏｕｎｇの式が成立する。ここで、下記数式（２）において、物質Ａの表面張力をγ_{A}、溶液Ｂの表面張力をγ_{B}、物質Ａと溶液Ｂとの間の表面張力をγ_{A-B}、物質Ａと溶液Ｂの接触角をθ_{A-B}と記す。

$$\gamma_{A} = \gamma_{A-B} + \gamma_{B}\cos\theta_{A-B} \qquad (2)$$

また、物質Ａと溶液Ｂとの間の表面張力について、下記数式（３）に示す拡張Ｆｏｗｋｅｓモデルが提唱されている。

【００４４】

【数１】

$$\gamma_{A-B} = \gamma_{A} + \gamma_{B} - 2\sqrt{\gamma_{A}^{d}\gamma_{B}^{d}} - 2\sqrt{\gamma_{A}^{h}\gamma_{B}^{h}} \qquad (3)$$

【００４５】

物質Ａとしてインキを、溶液Ｂとして純水およびエチレングリコールを使用する時、上記数式（１）～（３）より、下記数式（４）～（５）が導出される。ただし、数式（４）～（５）において、エチレングリコールの表面張力、非極性の分散力成分、極性の水素結合性の分散力成分を、それぞれＥ、Ｅ（ｄ）、Ｅ（ｈ）とし、インキの表面張力γ_{I}の極性の水素結合性の分散力成分をＩ（ｈ）とし、純水の表面張力、非極性の分散力成分、極性の水素結合性の分散力成分を、それぞれＷ、Ｗ（ｄ）、Ｗ（ｈ）とし、インキとエチレングリコールの接触角をαとし、インキと純水の接触角をβとする。また、数式（４）～（５）において、分散力成分γ^{d}、γ^{h}の値はそれぞれ０以上である。

【００４６】

【数２】

$$\sqrt{\gamma_{I}^{d}} = \frac{E(1+\cos\alpha) - 2\sqrt{E(h)I(h)}}{2\sqrt{E(d)}} \qquad (4)$$

【００４７】

【数３】

$$\sqrt{\gamma_{\mathrm{I}}^{\mathrm{h}}}=\frac{W\sqrt{\mathrm{E(d)}}\left(1+\cos\beta\right)-\mathrm{E}\sqrt{\mathrm{W(d)}}\left(1+\cos\alpha\right)}{2\left(\sqrt{\mathrm{E(d)W(h)}}-\sqrt{\mathrm{W(d)E(h)}}\right)}$$

（５）

【００４８】

数式（１）、数式（４）および数式（５）より、インキとエチレングリコールの接触角θ_{I-EG}およびインキと純水の接触角θ_{I-W}の測定値から、インキの表面張力を算出することができる。純水の表面張力γは７２．８ｍＮ／ｍ、非極性の分散力成分γ^{d}は２１．８ｍＮ／ｍ、極性の水素結合性の分散力成分γ^{h}は５１．０ｍＮ／ｍであり、エチレングリコールの表面張力γは４８．８ｍＮ／ｍ、非極性の分散力成分γ^{d}は３２．８ｍＮ／ｍ、極性の水素結合性の分散力成分γ^{h}は１６．０ｍＮ／ｍである。

【００４９】

本発明の印刷物の製造方法において、平版印刷用白インキ（ａ）のタック値（Ａ）と印刷用白インキ（ｂ）のタック値（Ｂ）の差（Ａ）－（Ｂ）は、２．０以上５．０以下が好ましい。タック値は、インキの粘着性を表す指標であり、タック値が高いほどインキの粘着性が高いことを示す。印刷用白インキ（ｂ）のタック値が平版印刷用白インキ（ａ）のタック値（Ａ）よりも大きく、その差（Ａ）－（Ｂ）を２．０以上とすることにより、基材に印刷した下層白インキが後刷り白インキによって剥がされ、下層白インキおよび後刷り白インキの膜厚が小さくなる、逆トラッピングと呼ばれる現象を抑制し、隠蔽率をより向上させることができる。（Ａ）－（Ｂ）は、２．５以上がより好ましく、３．０以上がさらに好ましい。一方、（Ａ）－（Ｂ）を５．０以下とすることにより、（Ｂ）を適度に大きく保ち、インキの凝集力により転移性を高めて、印刷用白インキ（ｂ）の膜厚を大きくし、隠蔽性をより向上させることができる。（Ａ）－（Ｂ）は、４．５以下がより好ましく、４．０以下がさらに好ましい。

【００５０】

平版印刷用白インキ（ａ）のタック値（Ａ）は、３．０以上８．０以下が好ましい。タック値（Ａ）を３．０以上とすることにより、インキの凝集力により転移性を高め、また印刷用白インキ（ｂ）の平版印刷用白インキ（ａ）上への転移性を高めて、隠蔽性をより向上させることができる。（Ａ）は、４．５以上がより好ましく、６．０以上がさらに好ましい。一方、タック値（Ａ）を８．０以下とすることにより、基材への転移性を高めて、隠蔽性をより向上させることができる。（Ａ）は、７．５以下がより好ましく、７．０以下がさらに好ましい。

【００５１】

印刷用白インキ（ｂ）のタック値（Ｂ）は、１．０以上６．０以下が好ましい。（Ｂ）を１．０以上とすることにより、インキの凝集力により転移性を高めて、隠蔽性をより向上させることができる。（Ｂ）は、１．５以上がより好ましく、２．０以上がさらに好ましい。一方、タック値（Ｂ）を６．０以下とすることにより、平版印刷用白インキ（ａ）上への転移性を高めて、隠蔽性をより向上させることができる。（Ｂ）は、４．０以下がより好ましく、３．０以下がさらに好ましい。

【００５２】

ここで、本発明における平版印刷用白インキ（ａ）と印刷用白インキ（ｂ）のタック値は、インキピペットで秤量した１．３１ｍｌのインキについて、インコメーター（直径７６．２ｍｍの金属ロール、ＥＰＤＭゴム製でショアＡ硬度７０°、直径７９．３ｍｍのトップロール、およびＥＰＤＭゴム製でショアＡ硬度６０°、直径５０．８ｍｍのバイブレーションロールを有する。テスター産業（株）社製“ＩＮＫＯ－ＧＲＡＰＨ”ＴＹＰＥ　Ｖ）を用い、回転数４００ｒｐｍ、温度３８℃の条件により測定することができる。かかる回転数と温度の条件は、印刷時におけるインキの代表的な環境（温度、せん断速度）を模したものである。ただし、測定開始１分後の測定値を、本発明におけるタック値とする。

【００５３】
本発明の印刷物の製造方法において、平版印刷用白インキ（ａ）の粘度（Ｃ）と印刷用白インキ（ｂ）の粘度（Ｄ）の差（Ｃ）－（Ｄ）は、５Ｐａ・ｓ以上３０Ｐａ・ｓ以下が好ましい。粘度の差（Ｃ）－（Ｄ）を５Ｐａ・ｓ以上とすることにより、印刷物上における、印刷用白インキ（ｂ）の成分の平版印刷用白インキ（ａ）を経由した基材界面への移行を抑制し、基材との密着性をより向上させることができる。粘度の差は１５Ｐａ・ｓ以上がより好ましく、２０Ｐａ・ｓ以上がさらに好ましい。一方、粘度の差（Ｃ）－（Ｄ）を３０Ｐａ・ｓ以下とすることにより、平版印刷用白インキ（ａ）の粘度を適度に抑え、平版印刷用白インキ（ａ）の基材上への転移性を高め、平版印刷用白インキ（ａ）の膜厚を大きくすることにより、印刷用白インキ（ｂ）の成分の平版印刷用白インキ（ａ）を経由した基材界面への移行を抑制し、基材との密着性をより向上させることができる。粘度の差は２５Ｐａ・ｓ以下がより好ましい。
【００５４】
平版印刷用白インキ（ａ）の粘度（Ｃ）は、１５Ｐａ・ｓ以上４０Ｐａ・ｓ以下が好ましい。（Ｃ）を１５Ｐａ・ｓ以上とすることにより、インキの凝集力により転移性を高め、隠蔽性をより向上させることができる。また、印刷用白インキ（ｂ）の成分の平版印刷用白インキ（ａ）を経由した基材界面への移行を抑制し、基材との密着性をより向上させることができる。（Ｃ）は、２０Ｐａ・ｓ以上がより好ましい。一方、粘度（Ｃ）を４０Ｐａ・ｓ以下とすることにより、基材への転移性を高めて、隠蔽性をより向上させることができる。また、印刷用白インキ（ｂ）の成分の平版印刷用白インキ（ａ）を経由した基材界面への移行を抑制し、基材との密着性をより向上させることができる。（Ｃ）は、３０Ｐａ・ｓ以下がより好ましく、２５Ｐａ・ｓ以下がさらに好ましい。
【００５５】
印刷用白インキ（ｂ）の粘度（Ｄ）は、０．１Ｐａ・ｓ以上２０Ｐａ・ｓ以下が好ましい。（Ｄ）を０．１Ｐａ・ｓ以上とすることにより、インキの凝集力により転移性を高めて、隠蔽性をより向上させることができる。一方、粘度（Ｄ）を２０Ｐａ・ｓ以下とすることにより、平版印刷用白インキ（ａ）上への転移性を高めて、隠蔽性をより向上させることができ、また、印刷用白インキ（ｂ）の成分の平版印刷用白インキ（ａ）を経由した基材界面への移行を抑制し、基材との密着性をより向上させることができる。（Ｄ）は、１０Ｐａ・ｓ以下がより好ましく、５Ｐａ・ｓ以下がさらに好ましい。
【００５６】
ここで、本発明における平版印刷用白インキ（ａ）と印刷用白インキ（ｂ）の粘度は、インキピペットで秤量した０．３５ｍｌのインキについて、温度３５℃、回転数７０ｒｐｍの条件において、コーンプレート（コーン角１°、φ＝４０ｍｍ）を装着したコーンプレート型回転式粘度計により測定することができる。かかる回転数と温度の条件は、印刷時におけるインキの代表的な環境（温度、せん断速度）を模したものである。
【００５７】
前述の特性と満たす平版印刷用白インキ（ａ）と印刷用白インキ（ｂ）の組み合わせとしては、後述する本発明のインキセットにおける平版印刷用白インキ（ａ）および印刷用白インキ（ｂ）を用いることが好ましい。
【００５８】
次に、本発明の第二の態様として、本発明の印刷用インキセットについて説明する。本発明の印刷用インキセットは、少なくとも１種の平版印刷用墨または有彩色インキ、平版印刷用白インキ（ａ）および平版印刷用白インキ（ａ）とは異なる印刷用白インキ（ｂ）を含む。第一の態様と同じく、本発明における印刷用白インキ（ｂ）は、平版印刷用白インキ（ａ）と組成が異なるものであればよい。
【００５９】
平版印刷用墨または有彩色インキ、平版印刷用白インキ（ａ）および印刷用白インキ（ｂ）は、それぞれ、樹脂、多官能（メタ）アクリレート、顔料および界面活性剤を含むことが好ましい。ここで、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートおよびメタクリレ

ートの総称である。平版印刷用墨または有彩色インキこれらを含むインキとしては、例えば、国際公開第２０１８／０６２１０８号の［００３７］～［００９０］に記載されるインキなどが挙げられる。これらのうち、平版印刷用白インキ（ａ）としては、例えば、国際公開第２０１８／０６２１０８号の［００３７］、［００３９］、［００４１］、［００４３］～［００４９］、［００５２］、［００５３］、［００５５］、［００５６］、［００６２］～［００６６］、［００６９～００９０］に記載されるインキなどが挙げられる。印刷用白インキ（ｂ）としては、例えば、国際公開第２０１８／０６２１０８号の［００３７］、［００３９］、［００４１］、［００４３］～［００４９］、［００５３］、［００５５］、［００５６］、［００６２］～［００６６］、［００６９～００９０］に記載されるインキなどが挙げられる。また、これらのうち、平版印刷用墨または有彩色インキの組み合わせとしては、例えば、国際公開第２０１８／０６２１０８号の［００９５］～［０１５７］に記載されるインキセットなどが挙げられる。また、印刷用白インキ（ｂ）としては、フレキソ印刷用白インキが好ましい。

【００６０】

本発明のインキセットにおいて、平版印刷用白インキ（ａ）と印刷用白インキ（ｂ）の表面張力の差、平版印刷用白インキ（ａ）のタック値（Ａ）と印刷用白インキ（ｂ）のタック値（Ｂ）とその差（Ａ）－（Ｂ）、平版印刷用白インキ（ａ）の粘度（Ｃ）と印刷用白インキ（ｂ）の粘度（Ｄ）とその差（Ｃ）－（Ｄ）は、第一の態様において説明した範囲にあることが好ましい。これらの特性を前述の好ましい範囲にするために、平版印刷用白インキ（ａ）は、親水性基を有する樹脂、親水性基を有する多官能（メタ）アクリレート、親水性基を有しない多官能（メタ）アクリレート、顔料および界面活性剤を含むことが好ましい。また、印刷用白インキ（ｂ）は、親水性基を有する樹脂、親水性基を有する多官能（メタ）アクリレート、炭素数６以上１８以下の脂肪族骨格を有する（メタ）アクリレート、顔料および界面活性剤を含むことが好ましい。

【００６１】

ここで、親水性基としては、例えば、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基などが挙げられる。これらを２種以上用いてもよい。

【００６２】

また、炭素数６以上１８以下の脂肪族骨格を有する（メタ）アクリレートとしては、親水性基を有しないものが好ましく例えば、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、１，７－ヘプタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，８－オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１１－ウンデカンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１２－ドデカンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１３－トリデカンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１４－テトラデカンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１５－ペンタデカンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１６－ヘキサデカンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１７－ヘプタデカンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１８－オクタデカンジオールジ（メタ）アクリレート、４－メチル－１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、４－エチル－１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレートや、炭素数６以上１８以下の脂肪族骨格を繰り返し単位として有するポリエステルジ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【００６３】

親水性基を有する樹脂および親水性基を有する多官能（メタ）アクリレートは、インキの表面張力に影響を及ぼし、親水性基が多いほど、表面張力を大きくする傾向にある。また、親水性基同士の相互作用は、インキのタックおよび粘度に影響を及ぼし、親水性基が多いほど、タック値および粘度を大きくする傾向にある。親水性基としては、顔料分散性に優れ、前述の特性を所望の範囲に調整しやすいことから、カルボキシル基が好ましい。

【００６４】

一方、親水性基を有しない多官能（メタ）アクリレートは、上記親水性基を有する樹脂および親水性基を有する多官能（メタ）アクリレートのインキ中の含有量を適度に保ち、表面張力、タック値および粘度を所望の範囲に調整しやすくする。

【００６５】

顔料としては、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ白などが挙げられる。これらを２種以上用いてもよい。これらの中でも、隠蔽性により優れることから、二酸化チタンが好ましい。二酸化チタンは塩基性を示すが、二酸化チタンをインキ中に良好に分散させる観点から、表面張力を前述の好ましい範囲に調整するために、界面活性剤として、高分子系界面活性剤を含むことが好ましい。

【００６６】

平版印刷用白インキ（ａ）における好ましい態様について説明する。

【００６７】

表面張力、タック値（Ａ）および粘度（Ｃ）を前述の好ましい範囲に調整するために、親水性基を有する樹脂の酸価は、７５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が好ましく、親水性基を有する樹脂の重量平均分子量は、１５，０００以上５０，０００以下が好ましく、平版印刷用白インキ（ａ）中の親水性基を有する樹脂の含有量は、５質量％以上１０質量％以下が好ましい。特に、タック値（Ａ）および粘度（Ｃ）を前述の好ましい範囲に調整するために、親水性基を有する樹脂の含有量は、６．５質量％以上９．５質量％以下がより好ましい。

【００６８】

表面張力、タック値（Ａ）および粘度（Ｃ）を前述の好ましい範囲に調整するために、親水性基を有する多官能（メタ）アクリレートの水酸基価は、８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上１３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が好ましく、平版印刷用白インキ（ａ）中の親水性基を有する多官能（メタ）アクリレートの含有量は、２０質量％以上４５質量％以下が好ましい。特に、表面張力を前述の好ましい範囲に調整するために、平版印刷用白インキ（ａ）中の親水性基を有する多官能（メタ）アクリレートの含有量は、２７質量％以上４０質量％以下がより好ましい。

【００６９】

表面張力、タック値（Ａ）および粘度（Ｃ）を前述の好ましい範囲に調整するために、平版印刷用白インキ（ａ）中の親水性基を有しない多官能（メタ）アクリレートの含有量は、５質量％以上２５質量％以下が好ましい。特に、表面張力を前述の好ましい範囲に調整するために、平版印刷用白インキ（ａ）中の親水性基を有しない多官能（メタ）アクリレートの含有量は、１０質量％以上２０質量％以下がより好ましい。

【００７０】

平版印刷用白インキ（ａ）中の高分子系界面活性剤の含有量は、表面張力を前述の好ましい範囲に容易に調整する観点から、０．６質量％以上１．５質量％以下が好ましい。

【００７１】

次に、印刷用インキ（ｂ）における好ましい態様について説明する。

【００７２】

タック値（Ｂ）および粘度（Ｄ）を前述の好ましい範囲に調整するために、親水性基を有する樹脂の酸価は、５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上１２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が好ましく、親水性基を有する樹脂の重量平均分子量は、５，０００以上４０，０００以下が好ましく、印刷用白インキ（ｂ）中の親水性基を有する樹脂の含有量は、２質量％以上５質量％以下が好ましい。特に、タック値（Ｂ）を前述の好ましい範囲に調整するために、印刷用インキ（ｂ）中の親水性基を有する樹脂の含有量は、２．５質量％以上４．５質量％以下がより好ましい。

【００７３】

表面張力、タック値（Ｂ）および粘度（Ｄ）を前述の好ましい範囲に調整するために、親水性基を有する多官能（メタ）アクリレートの水酸基価は、５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上１３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が好ましく、印刷用白インキ（ｂ）中の親水性基を有する多官能（

メタ）アクリレートの含有量は、２０質量％以上４５質量％以下が好ましい。
【００７４】
タック値（Ｂ）および粘度（Ｄ）を前述の好ましい範囲に調整するために、炭素数６以上１８以下の脂肪族骨格を有する（メタ）アクリレートを含むことが好ましく、印刷用白インキ（ｂ）中の炭素数６以上１８以下の脂肪族骨格を有する（メタ）アクリレートの含有量は、３質量％以上２０質量％以下が好ましい。
【００７５】
印刷用白インキ（ｂ）中の高分子系界面活性剤の含有量は、１．７質量％以上３．０質量％以下が好ましい。
【００７６】
本発明の印刷用インキセットは、印刷物の生産性の観点から、前記平版印刷用墨または有彩色インキ、平版印刷用白インキ（ａ）および前記印刷用白インキ（ｂ）の少なくとも１つが、電子線照射により硬化する電子線硬化型であることが好ましい。また、これらのインキの全てが電子線硬化型であることがより好ましい。前述の多官能（メタ）アクリレートを含むインキセットであれば、電子線照射により硬化させることができる。
【００７７】
本発明の印刷物は、前記印刷用インキセットを用いた印刷物であって、平版印刷用白インキ（ａ）の硬化膜の上に印刷用白インキ（ｂ）の硬化膜を有する。
【００７８】
前述の第一の態様と同じく、本発明の印刷物においても、印刷用白インキ（ｂ）の硬化膜の膜厚が、平版印刷用白インキ（ａ）の硬化膜の膜厚に比べ大きいことが好ましい。本発明の印刷物における、平版印刷用白インキ（ｂ）の硬化膜の膜厚と印刷用白インキ（ａ）の硬化膜の膜厚との差としては、０．１ｍｍ以上が好ましく、より好ましくは０．５ｍｍ以上、さらに好ましくは１．０ｍｍ以上である。
【００７９】
本発明の印刷物における平版印刷用白インキ（ａ）の硬化膜の膜厚は、基材との密着力をより向上させる観点から、０．５ｍｍ以上２．０ｍｍ以下が好ましく、０．８ｍｍ以上２．０ｍｍ以下がより好ましく、１．１ｍｍ以上２．０ｍｍ以下がさらに好ましい。
【００８０】
本発明の印刷物における印刷用白インキ（ｂ）の硬化膜の膜厚は、隠蔽性をより向上させる観点から、２．０ｍｍ以上が好ましく、２．５ｍｍ以上がより好ましく、３．０ｍｍ以上がさらに好ましい。また印刷用白インキ（ｂ）の硬化膜の膜厚は、印刷用白インキ（ｂ）の成分の平版印刷用白インキ（ａ）への移行を抑制し、基材との密着性をより向上させる観点から、４．０ｍｍ以下が好ましく、３．１ｍｍ以下がより好ましい。
【実施例】
【００８１】
以下、本発明を実施例により具体的に説明する。ただし、本発明はこれらにのみ限定されるものではない。
【００８２】
＜インキ原料＞
樹脂：２５質量％のメタクリル酸メチル、２５質量％のスチレン、５０質量％のメタクリル酸からなる共重合体に、そのカルボキシル基に対して０．５５当量のグリシジルメタクリレートを付加反応させて、エチレン性不飽和基と親水性基を有する樹脂１を得た。得られた樹脂１は重量平均分子量３４,０００、酸価１０５ｍｇＫＯＨ／ｇ、ヨウ素価２．０ｍｏｌ／ｋｇであった。
（メタ）アクリレート１：ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物（ＭＩＷＯＮ社製、“Ｍｉｒａｍｅｒ”（登録商標）Ｍ３４０）、水酸基価１１５ｍｇＫＯＨ／ｇ
（メタ）アクリレート２：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（ダイセル・オルネクス株式会社製、ＥＢＥＣＲＹＬ　１３０）、水酸基価０ｍｇＫＯＨ／ｇ

（メタ）アクリレート３：１，１０－デカンジオールジアクリレート（新中村化学工業株式会社製、ＮＫエステル　Ａ－ＤＯＤ－Ｎ）、水酸基価０ｍｇＫＯＨ／ｇ
（メタ）アクリレート４：トリメチロールプロパンＥＯ変性トリアクリレート（ＭＩＷＯＮ社製、“Ｍｉｒａｍｅｒ”（登録商標）Ｍ３１３０）、水酸基価１０ｍｇＫＯＨ／ｇ
（メタ）アクリレート５：ステアリルアクリレート（ＭＩＷＯＮ社製、“Ｍｉｒａｍｅｒ”（登録商標）Ｍ１８０）、水酸基価０ｍｇＫＯＨ／ｇ
顔料１：カーボンブラック　ＭＡ８（三菱化学（株）製）
顔料２：セイカシアニンブルー４９２０（大日精化（株）製）
顔料３：カーミン６Ｂ　１４８３ＬＴ（大日精化（株）製）
顔料４：ファストイエロー２３００（大日精化（株）製）
顔料５：“タイペーク”（登録商標）ＣＲ５８－２（石原産業（株）製）
界面活性剤１：“Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ”（登録商標）２０１３（ＡＬＴＡＮＡ社製）
界面活性剤２：“Ｓｏｌｓｐｅｒｓｅ”（登録商標）５４０００（Ｌｕｂｒｉｚｏｌ社製）、高分子系界面活性剤
界面活性剤３：“Ｓｏｌｓｐｅｒｓｅ”（登録商標）３０００（Ｌｕｂｒｉｚｏｌ社製）、高分子系界面活性剤。

【００８３】

＜インキ原料の分析方法＞

（１）重量平均分子量

樹脂を、濃度０．２５質量％となるようにテトラヒドロフランで希釈した希釈溶液を作製し、ミックスローター（ＭＩＸ－ＲＯＴＡＲ　ＶＭＲ－５、アズワン(株)社製）を用いて、希釈溶液を回転数１００ｒｐｍの条件で５分間撹拌して樹脂を溶解させ、０．２μｍフィルター（Ｚ２２７５３６－１００ＥＡ、ＳＩＧＭＡ社製）を用いてろ過した。得られたろ液を用いて、テトラヒドロフランを移動相としたゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により、樹脂の重量平均分子量を測定した。

【００８４】

ＧＰＣはＨＬＣ－８２２０（東ソー（株）製）、カラムはＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＭ－Ｈ（東ソー（株）製）、ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＭ－Ｈ（東ソー（株）製）、ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨ２０００（東ソー（株）製）の順で連結したものを用い、ＲＩ検出により測定した。検量線はポリスチレン標準物質を用いて作成した。測定条件は、打ち込み量１０μＬ、分析時間３０分、流量０．４ｍＬ／分、カラム温度４０℃とした。

【００８５】

（２）酸価

ＪＩＳ　Ｋ　００７０：１９９２の試験方法第３．１項の中和滴定法に記載の方法により、樹脂の酸価を測定した。

【００８６】

（３）ヨウ素価

ＪＩＳ　Ｋ　００７０：１９９２の試験方法第６．０項に記載の方法により、樹脂のヨウ素価を測定した。

【００８７】

（４）水酸基価

ＪＩＳ　Ｋ　００７０：１９９２の試験方法第７．１項の中和滴定法に記載の方法により、（メタ）アクリレートの水酸基価を測定した。

【００８８】

＜評価方法＞

（１）表面張力

厚さ１ｍｍ×縦５０ｍｍ×横５０ｍｍのガラス基材（面取り、洗浄品、（株）石田理化製）上に、各実施例および比較例に用いたインキを塗布した後、インキ表面をより平滑にするために、３０分間暗所で静置した。静置した後のインキ上に、シリンジを用いて、表面張力の値が既知である純水およびエチレングリコールの液滴を着滴させ、着滴後３０秒

経過した時の接触角を、自動接触角計（Ｄｒｏｐ　Ｍａｓｔｅｒ　ＤＭ－５０１、協和界面科学（株）製）を用いて、気温２５℃、湿度５０％の条件で測定した。

【００８９】

次に、接触角から、数式（１）、数式（４）および数式（５）より、インキの表面張力γ$_{I}$を算出した。

$$\gamma = \gamma^{d} + \gamma^{h} \qquad (1)$$

【００９０】

【数４】

$$\sqrt{\gamma_{I}^{d}} = \frac{E(1+\cos\alpha) - 2\sqrt{E(h)I(h)}}{2\sqrt{E(d)}} \qquad (4)$$

$$\sqrt{\gamma_{I}^{h}} = \frac{W\sqrt{E(d)}(1+\cos\beta) - E\sqrt{W(d)}(1+\cos\alpha)}{2\left(\sqrt{E(d)W(h)} - \sqrt{W(d)E(h)}\right)} \qquad (5)$$

【００９１】

なお、純水の表面張力γは７２．８ｍＮ／ｍ、非極性の分散力成分γ^{d}は２１．８ｍＮ／ｍ、極性の水素結合性の分散力成分γ^{h}は５１．０ｍＮ／ｍであり、エチレングリコールの表面張力γは４８．８ｍＮ／ｍ、非極性の分散力成分γ^{d}は３２．８ｍＮ／ｍ、極性の水素結合性の分散力成分γ^{h}は１６．０ｍＮ／ｍである。

【００９２】

（２）タック値

各実施例および比較例に用いたインキを、インキピペットを用いて１．３１ｍｌ秤量し、インコメーター（直径７６．２ｍｍの金属ロール、ＥＰＤＭゴム製でショアＡ硬度７０°、直径７９．３ｍｍのトップロール、およびＥＰＤＭゴム製でショアＡ硬度６０°、直径５０．８ｍｍのバイブレーションロールを有する。テスター産業（株）社製“ＩＮＫＯ－ＧＲＡＰＨ”ＴＹＰＥ　Ｖ）を用いて、回転数４００ｒｐｍ、温度３８℃の条件において測定した。ただし、測定開始１分後の測定値を、本発明におけるタック値とした。

【００９３】

（３）粘度

各実施例および比較例に用いたインキを、インキピペットを用いて０．３５ｍｌ秤量し、コーンプレート（コーン角１°、φ＝４０ｍｍ）を装着したコーンプレート型回転式粘度計レオメーター（ＭＣＲ３０１、アントン・パール（Ａｎｔｏｎ　Ｐａａｒ）社製）を用いて、温度３５℃、回転数７０ｒｐｍの条件において粘度を測定した。

【００９４】

（４）膜厚

各実施例および比較例により得られた印刷物断面を、走査電子顕微鏡観察（Ｓ－５５００、株式会社日立ハイテクノロジーズ社）を用いて拡大観察し、各層の印刷物垂直方向の厚みを無作為に５箇所測定し、その平均値を膜厚とした。

【００９５】

（５）隠蔽性

各実施例および比較例により得られた印刷物のうち、白インキのみが印刷された箇所について、濃度計（ｘＥａｃｔ　Ｂａｓｉｃ、Ｘ－ｒｉｔｅ社製）を用いて、隠蔽率測定モードで基材面より隠蔽率を測定した。隠蔽率が６０％未満であると隠蔽性が不十分であり、６０％以上６５％未満であると隠蔽性がやや良好であり、６５％以上７０％未満であると隠蔽性が良好であり、７０％以上であると隠蔽性が極めて良好であると判断した。

【００９６】

（６）密着性
各実施例および比較例により得られた印刷物のうち、白インキのみが印刷された箇所のインキの硬化膜上に、接着剤として“タケラック”（登録商標）Ａ－６２６（三井化学（株）製）と“タケネート”（登録商標）Ａ－５０（三井化学（株）製）の質量比８／１の混合物をバーコート法により塗布した。このとき、８０℃で１分間乾燥した後の塗布量が４．０ｇ／ｍ^{2}となるように調整した。前記接着剤を塗布した印刷物と、シーラントとして無延伸ポリプロピレンフィルム“トレファン”（登録商標）ＺＫ２０７（東レ（株）製、厚み７０μｍ）を、ハンドローラーを用いてラミネートした後、４０℃にて７２時間エージングし、シーラント／接着剤／インキの硬化膜／ポリエステルフィルムのフィルム積層体を得た。

【００９７】
前記フィルム積層体から、幅１５ｍｍ、長さ５０ｍｍの切片を切り出し、テンシロン万能材料試験機（エー・アンド・デイ社製、型番「ＲＴＧ－１２１０」）を用いて、９０度Ｔ型剥離法（ＪＩＳ　Ｋ　６８５４－３：１９９９）により、ポリエステルフィルム／シーラント間の剥離強度を測定し、第一極大点の値をラミネート剥離強度とした。気温２５℃、湿度５０％、試験速度３００ｍｍ／分の条件において剥離強度を測定した。

【００９８】
剥離強度が１．０Ｎ／１５ｍｍ未満であると密着性が不十分であり、１．０Ｎ／１５ｍｍ以上２．０Ｎ／１５ｍｍ未満であると密着性がやや良好であり、２．０Ｎ／１５ｍｍ以上３．０Ｎ／１５ｍｍ未満であると密着性が良好であり、３．０Ｎ／１５ｍｍ以上であると密着性が極めて良好と判断した。

【００９９】
＜平版印刷用墨または有彩色インキの作製＞
表１の「インキの種類」において、「平版」とは平版印刷用インキ、「フレキソ」とはフレキソ印刷用インキを意味する。

【０１００】
表１の墨または有彩色の各色に示す樹脂、（メタ）アクリレートを秤量し、ディスパー羽根を用いて、回転数５００ｒｐｍで撹拌しながら、温度９５℃で３９０分間加熱し、ワニスを得た。

【０１０１】
得られたワニスに、表１の墨または有彩色の各色顔料および界面活性剤を添加し、三本ロールミル“ＥＸＡＫＴ”（登録商標）Ｍ－８０Ｓ（ＥＸＡＫＴ社製）を用いて、ギャップ１で５回通し、平版印刷用インキを得た。

【０１０２】
［実施例１］
＜白インキの作製＞
表１において、「１層目白」とは白インキのうち１層目に印刷する白インキを、「２層目白」とは２層目に印刷する白インキを意味する。

【０１０３】
表１の１層目白に示す樹脂、（メタ）アクリレートを秤量し、ディスパー羽根を用いて、回転数５００ｒｐｍで撹拌しながら、温度９５℃で３９０分間加熱し、ワニスを得た。得られたワニスに、表１に記載の顔料および界面活性剤を添加し、三本ロールミル“ＥＸＡＫＴ”（登録商標）Ｍ－８０Ｓ（ＥＸＡＫＴ社製）を用いて、ギャップ１で５回通し、平版印刷用白インキを得た。

【０１０４】
表１の２層目白に示す樹脂、（メタ）アクリレートを秤量し、ディスパー羽根を用いて、回転数５００ｒｐｍで撹拌しながら、温度９５℃で３９０分間加熱し、ワニスを得た。得られたワニスに、表１に記載の顔料および界面活性剤を添加し、アイガーミル（メディアとして直径０．５ｍｍのジルコニアビーズを使用）を用いて分散させ、フレキソ印刷用白インキを得た。

【０１０５】
＜印刷物の製造＞
平版およびフレキソハイブリッド印刷機（ＣＩ－８、ＣＯＭＥＸＩ社）を使用し、１～５胴目に水なし平版印刷版（ＴＡＮ－Ｅ、東レ（株）製）、８胴目にフレキソ印刷版（“Ｃｙｒｅｌ”（登録商標）ＥＡＳＹ　ＦＡＳＴ　ＥＦＸ、ＤｕＰｏｎｔ社製）を設置し、１～５、８胴目にそれぞれ順に、平版印刷用墨、藍、紅、黄、１層目白、２層目白の各インキを設置した。基材としてポリエステルフィルムＰＴＭ１２（ユニチカ社製、厚み１２μｍ）上に、インキの送り量：５０％、圧胴用チラー設定温度：３０℃、揺動ローラーおよびインキ壺用チラー設定温度：２８℃の条件で、ブランケットにＴ４１４（金陽社製、厚み１．９５ｍｍ）を用い、ウェットオンウェット印刷方式により、１００ｍ／分の速度で印刷し、全インキ印刷後に印刷機付属の電子線照射装置を用いて１１０ｋＶ、４０ｋＧｙの電子線を照射し、インキを硬化させ印刷物を得た。このとき、印刷物中に、基材上に１層目として平版印刷用白インキ（ａ）と２層目として印刷用白インキ（ｂ）のみが印刷される箇所が得られるように、画像を構成した。
【０１０６】
各インキおよび得られた印刷物について、前述の方法により評価した結果を表１に示す。隠蔽性および密着性は極めて良好であった。
【０１０７】
［実施例２～４］
＜白インキの作製＞
１層目白インキの組成を表１に記載のとおりに変更したこと以外は実施例１と同様にして、平版印刷用白インキおよびフレキソ印刷用白インキを得た。
【０１０８】
＜印刷物の製造＞
表１に記載の１層目白インキを用いたこと以外は実施例１と同様にして、印刷物を得た。
【０１０９】
各インキおよび得られた印刷物について、前述の方法により評価した結果を表１に示す。
【０１１０】
［実施例５］
＜白インキの作製＞
２層目白インキの組成を表２に記載のとおりに変更したこと以外は実施例１と同様にして、平版印刷用白インキおよびフレキソ印刷用白インキを得た。
【０１１１】
＜印刷物の製造＞
表２に記載の２層目白インキを用いたこと以外は実施例１と同様にして、印刷物を得た。
【０１１２】
各インキおよび得られた印刷物について、前述の方法により評価した結果を表２に示す。
【０１１３】
［実施例６］
＜白インキの作製＞
１層目白インキの組成を表２に記載のとおりに変更したこと以外は実施例１と同様にして、平版印刷用白インキおよびフレキソ印刷用白インキを得た。
【０１１４】
＜印刷物の製造＞
表２に記載の１層目白インキを用いたこと以外は実施例１と同様にして、印刷物を得た。
【０１１５】
各インキおよび得られた印刷物について、前述の方法により評価した結果を表２に示す。
【０１１６】
［比較例１］
＜印刷物の製造＞

１～６胴目に水なし平版印刷版（ＴＡＮ－Ｅ、東レ（株）製）を設置し、１～６胴目にそれぞれ順に、平版印刷用墨、藍、紅、黄、１層目白、２層目白の各インキを設置したこと以外は実施例１と同様に印刷物を得た。

【０１１７】

各インキおよび得られた印刷物について、前述の方法により評価した結果を表２に示す。１層目白および２層目白として同組成の平版印刷用白インキを使用した比較例１は、隠蔽性が不十分であった。

【０１１８】

［比較例２］

１～４胴目に水なし平版印刷版（ＴＡＮ－Ｅ、東レ（株）製）、８胴目にフレキソ印刷版（“Ｃｙｒｅｌ”（登録商標）ＥＡＳＹ　ＦＡＳＴ　ＥＦＸ、ＤｕＰｏｎｔ社製）を設置し、１～４、８胴目にそれぞれ順に、平版印刷用墨、藍、紅、黄、１層目白の各インキを設置したこと、印刷物中に、基材上にフレキソ印刷用白インキのみが印刷される箇所が得られるように画像を構成したこと以外は実施例１と同様に印刷物を得た。

【０１１９】

各インキおよび得られた印刷物について、前述の方法により評価した結果を表２に示す。１層目白としてフレキソ印刷用白インキのみを使用した比較例２は、密着性が不十分であった。

【０１２０】

【表１】

【表1】

		墨または有彩色				実施例1		実施例2		実施例3		実施例4	
		墨	藍	紅	黄	1層目白	2層目白	1層目白	2層目白	1層目白	2層目白	1層目白	2層目白
	インキの種類	平版	平版	平版	平版	平版	フレキソ	平版	フレキソ	平版	フレキソ	平版	フレキソ
組成（質量%）	樹脂	15.0	14.5	15.0	15.0	7.8	3.7	6.8	3.7	8.0	3.7	6.3	3.7
	(メタ)アクリレート1	38.0	41.0	40.0	41.0	29.1	5.0	42.2	5.0	26.9	5.0	29.1	5.0
	(メタ)アクリレート2	23.0	21.5	23.0	23.0	17.1	–	5.5	–	17.1	–	17.6	–
	(メタ)アクリレート3	3.0	3.0	3.0	3.0	–	6.0	–	6.0	–	6.0	–	6.0
	(メタ)アクリレート4	–	–	–	–	–	38.3	–	38.3	–	38.3	–	38.3
	(メタ)アクリレート5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1.0	–
	顔料1	20.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	顔料2	–	20.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	顔料3	–	–	18.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	顔料4	–	–	–	18.0	–	–	–	–	–	–	–	–
	顔料5	–	–	–	–	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
	界面活性剤1	1.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	界面活性剤2	–	–	1.0	–	1.0	–	0.5	–	3.0	–	1.0	–
	界面活性剤3	–	–	–	–	–	2.0	–	2.0	–	2.0	–	2.0
評価結果	表面張力（mN／m）	55.2	55.3	54.3	55.6	58.5	71.1	66.3	71.1	50.2	71.1	56.3	71.1
	タック値	12.6	12.4	12.1	12.2	6.5	2.7	6.3	2.7	6.6	2.7	4.5	2.7
	粘度（Pa・s）	39.2	41.2	40.3	39.8	24.6	0.3	22.4	0.3	23.1	0.3	19.5	0.3
	膜厚（μm）	–	–	–	–	1.1	3.0	1.0	3.2	1.1	2.4	0.9	2.9
	隠蔽率（%）	–	–	–	–	70		72		61		65	
	剥離強度（N／15mm）	–	–	–	–	3.2		1.1		3.1		3.0	

【０１２１】

【表２】

【表2】

		実施例5		実施例6		比較例1		比較例2	
		1層目白	2層目白	1層目白	2層目白	1層目白	2層目白	1層目白	2層目白
インキの種類		平版	フレキソ	平版	フレキソ	平版	平版	フレキソ	無し
組成（質量%）	樹脂	7.8	2.4	9.8	3.7	7.8	7.8	3.7	–
	(メタ)アクリレート1	29.1	5.0	27.1	5.0	29.1	29.1	5.0	–
	(メタ)アクリレート2	17.1	–	17.1	–	17.1	17.1	–	–
	(メタ)アクリレート3	–	7.3	–	6.0	–	–	6.0	–
	(メタ)アクリレート4	–	38.3	–	38.3	–	–	38.3	–
	(メタ)アクリレート5	–	–	–	–	–	–	–	–
	顔料1	–	–	–	–	–	–	–	–
	顔料2	–	–	–	–	–	–	–	–
	顔料3	–	–	–	–	–	–	–	–
	顔料4	–	–	–	–	–	–	–	–
	顔料5	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	–
	界面活性剤1	–	–	–	–	–	–	–	–
	界面活性剤2	1.0	–	1.0	–	1.0	1.0	–	–
	界面活性剤3	–	2.0	–	2.0	–	–	2.0	–
評価結果	表面張力（mN／m）	58.5	70.3	59.3	71.1	58.5	58.5	71.1	–
	タック値	6.5	1.3	7.6	2.7	6.5	6.5	2.7	–
	粘度（Pa・s）	24.6	0.1	31.2	0.3	24.6	24.6	0.3	–
	膜厚（μm）	1.1	2.3	0.7	3.0	1.1	1.0	3.3	–
	隠蔽率（%）	60		62		55		60	
	剥離強度（N／15mm）	3.2		2.5		3.4		0.7	

フロントページの続き

(56)参考文献　特開２００９－２７１３２１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－１６７９９０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１８－３０３０３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－３２０９９（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－１２３８０２（ＪＰ，Ａ）
国際公開第０２／０１８１４９（ＷＯ，Ａ１）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ４１Ｍ　１／０６
Ｃ０９Ｄ　１１／１０１
Ｂ４１Ｍ　１／０４
Ｂ４１Ｍ　１／３０